

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09010764  
PUBLICATION DATE : 14-01-97

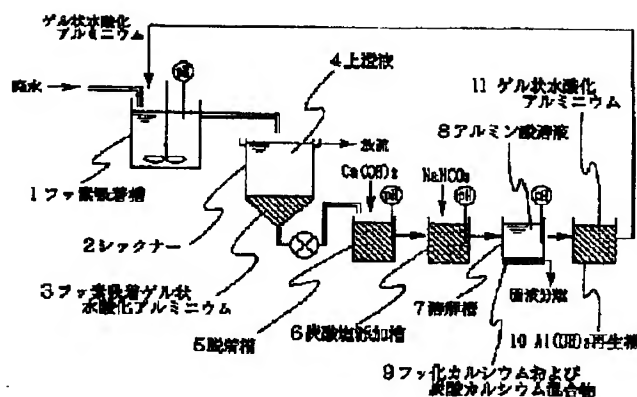
APPLICATION DATE : 06-07-95  
APPLICATION NUMBER : 07170575

APPLICANT : NEC CORP;

INVENTOR : TOYODA ARATA;

INT.CL. : C02F 1/28

TITLE : TREATMENT OF  
FLUORINE-CONTAINING WASTE  
WATER



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To regenerate gel like aluminum hydroxide with high efficiency by providing a process adding a calcium salt to gel like aluminum hydroxide on which fluorine is adsorbed to form calcium fluoride at specific pH and subsequently adding carbonate to fix unreacted calcium ions as calcium carbonate.

SOLUTION: Gel like aluminum hydroxide is added to fluorine-containing waste water in a fluorine adsorbing tank 1 and gel like aluminum hydroxide is subjected to solid-liquid separation by a thickener 2. Next, the obtained slurry is extracted to a desorbing tank 5 and calcium hydroxide is added herein to form calcium fluoride which is, in turn, desorbed at pH of below 10. Subsequently, sodium bicarbonate is added to a carbonate adding tank 6 in an amt. of twice equivalent of calcium hydroxide added to the desorbing tank 5 to fix unreacted calcium ions as insoluble calcium carbonate. Further, gel like aluminum hydroxide is dissolved as an aluminic acid soln. 8 in a dissolving tank 7 and a mixture 9 of calcium fluoride and calcium carbonate is subjected to solid-liquid separation.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-10764

(43)公開日 平成9年(1997)1月14日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F 1/28	Z A B		C 0 2 F 1/28	Z A B L

審査請求 有 請求項の数4 O L (全 7 頁)

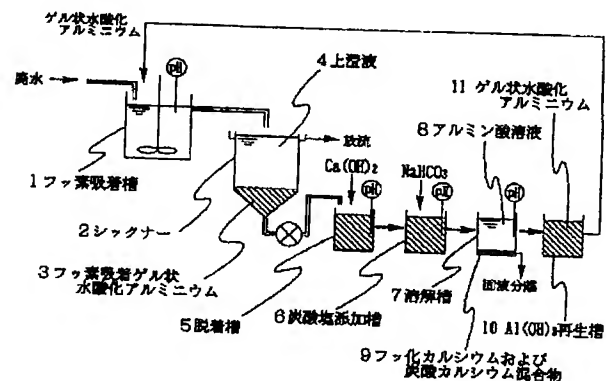
(21)出願番号	特願平7-170575	(71)出願人	000004237 日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目7番1号
(22)出願日	平成7年(1995)7月6日	(72)発明者	多以良 務 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平7-97337	(72)発明者	豊田 新 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
(32)優先日	平7(1995)4月24日	(74)代理人	弁理士 京本 直樹 (外2名)
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 フッ素含有廃水の処理方法

(57)【要約】

【目的】 ゲル状水酸化アルミニウムによって廃水中のフッ素を吸着処理する方法において、フッ化カルシウム生成反応を妨害する物質や過剰のカルシウム塩を含む廃水を処理する場合でも、極めて高い効率でゲル状水酸化アルミニウムを再生する。

【構成】 フッ素吸着したゲル状水酸化アルミニウム3に対し、脱着槽5において吸着フッ素に対し過剰のカルシウムイオンの存在のもとでフッ化カルシウムを生成させることにより吸着フッ素を十分脱着させた後、炭酸塩添加槽6において炭酸塩を添加し未反応のカルシウムイオンを炭酸カルシウムとして固定することにより、溶解槽7において強アルカリでゲル状水酸化アルミニウムを溶解する際のアルミン酸カルシウムの沈殿生成を抑える。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】廃水中に含まれるフッ素をゲル状水酸化アルミニウムに吸着させることによって除去し、該フッ素を吸着した該ゲル状水酸化アルミニウムにカルシウム塩を添加しフッ化カルシウムを生成させることによって吸着フッ素を脱着し、該ゲル状水酸化アルミニウムを強アルカリでアルミン酸溶液として溶解した後、該フッ化カルシウムを固液分離し、該アルミン酸溶液を中性としてゲル状水酸化アルミニウムを再生させフッ素吸着工程に繰り返し使用するフッ素含有廃水の処理方法において、該ゲル状水酸化アルミニウムに吸着したフッ素を該カルシウム塩を添加しpH10未満でフッ化カルシウムとして脱着した後、該ゲル状水酸化アルミニウムを強アルカリでアルミン酸溶液として溶解する前に炭酸塩を添加し未反応のカルシウムイオンを炭酸カルシウムとして固定する工程を含むことを特徴とするフッ素含有廃水の処理方法。

【請求項2】請求項1に記載したフッ素含有廃水の処理方法において、ゲル状水酸化アルミニウムに吸着したフッ素をフッ化カルシウムを生成させることにより脱着させる際の該カルシウム源として、廃水中に含まれるカルシウムイオンを利用することを特徴とするフッ素含有廃水の処理方法。

【請求項3】廃水中に含まれるフッ素をゲル状水酸化アルミニウムに吸着させることによって処理し、該フッ素を吸着した該ゲル状水酸化アルミニウムにカルシウム塩を添加しフッ化カルシウムを生成させることによって吸着フッ素を脱着し、該ゲル状水酸化アルミニウムを強アルカリでアルミン酸溶液として溶解した後、該フッ化カルシウムを固液分離し、該アルミン酸溶液を中性としてゲル状水酸化アルミニウムを再生させフッ素吸着に繰り返し使用するフッ素含有廃水の処理方法において、フッ素を吸着した該ゲル状水酸化アルミニウムに添加する該カルシウム塩として炭酸カルシウムを用いることを特徴とするフッ素含有廃水の処理方法。

【請求項4】該ゲル状水酸化アルミニウムに吸着した該フッ素を炭酸カルシウムとの反応により該フッ化カルシウムを生成させ脱着させる工程を3以上10未満のpHで行うことを特徴とする請求項3記載のフッ素含有廃水の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はフッ素含有廃水の処理方法に関し、特に20～30ppm程度の比較的希薄なフッ素含有廃水に対し、廃水中のフッ素を水溶性アルミニウム化合物の中和によって生成する水酸化アルミニウムに吸着させるフッ素含有廃水の高度処理方法において、フッ素を吸着した水酸化アルミニウムを汚泥として廃棄せず、吸着フッ素を脱着し、水酸化アルミニウムをフッ素吸着処理に繰り返し使用する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】フッ素は化学工業や半導体製造など種々の産業分野で大量に利用されている有用な物質である一方、人体や環境に対しては有害物であり、各種産業排水に含まれるフッ素は水質汚濁防止法によって15ppm以下の濃度に規制されている。また多くの自治体は10ppm以下あるいは5ppm以下といったさらに厳しい上乗せ基準を設けており、最も厳しい規制値として0.8ppm以下というケースもある。

【0003】一般に廃水中のフッ素を除去する方法としては、廃水中に過剰のカルシウム塩を添加し、難溶性のフッ化カルシウムを生成させ除去するのが基本である。ただし廃水中に含まれる夾雑物質によるフッ化カルシウム生成反応の妨害およびフッ化カルシウム自体の溶解度により、通常この方法ではフッ素濃度として20～30ppm程度まで処理するのが限界である。したがって環境基準を達成するためにはこのあとさらに高度処理を必要とする。

【0004】20～30ppm程度の比較的希薄なフッ素を含有する廃水を環境基準値以下の濃度まで処理する高度処理技術としては従来、廃水中にアルミニウム塩を溶解し中和することによって生成するゲル状水酸化アルミニウムに廃水中のフッ素を吸着させる凝集沈殿法が一般的である。しかしながらこの方法はフッ素を吸着したゲル状水酸化アルミニウムが汚泥として大量に発生し、その処分が問題となっている。一般に凝集沈殿法によってフッ素濃度20ppmの廃水10m<sup>3</sup>を5ppmまで処理するためには、ゲル状水酸化アルミニウムはA1(OH)<sub>3</sub>として少なくとも10kg程度要する。実際にはゲル状水酸化アルミニウムはかなりの水分を含んでおり、含水率を70%まで絞ったとしてもその含水重量は25kg程度になり、これが汚泥として処分される。

【0005】一方、フッ素を吸着したゲル状水酸化アルミニウムを汚泥として処分せず、フッ素を脱着・回収しゲル状水酸化アルミニウムをフッ素吸着剤として繰り返し使用する高度処理技術として特開平6-262170号公報に示されている方法は、フッ素含有廃水の処理に伴い発生する汚泥量が著しく少ない。この技術による処理フローを図5に示す。まずフッ素吸着槽12においてフッ素濃度20～30ppm程度の廃水に中性でゲル状水酸化アルミニウムを添加してフッ素吸着処理を行った後、シクナー13でフッ素吸着したゲル状水酸化アルミニウム14を固液分離する。上澄液15は十分フッ素濃度が低下しており放流することができ、一方フッ素吸着したゲル状水酸化アルミニウム14のスラリーは汚泥として処分せず脱着槽16へ引き抜き、水酸化カルシウム、塩化カルシウムなどの可溶性カルシウム塩を添加し吸着フッ素からフッ化カルシウム生成させ脱着させる。さらに溶解槽17において強アルカリでゲル状水酸化アルミニウムをアルミン酸溶液18として溶解し、フッ化

カルシウム19を固液分離した後、 $Al(OH)_3$ 再生槽20において中性としゲル状水酸化アルミニウム21を再生させ、これをフッ素吸着処理に繰り返し使用することができる。したがってフッ素を吸着したゲル状水酸化アルミニウムは系外へ排出されず、発生する汚泥はフッ化カルシウムのみとなる。この技術によれば、フッ素濃度20ppmの廃水10m<sup>3</sup>を5ppmまで処理する際に汚泥として発生するフッ化カルシウムは正味の重量で0.3kg程度であり、さらにフッ化カルシウムは結晶性であり、ゲル状水酸化アルミニウムに比べて容易に含水率を低下させることができるため実際に排出される汚泥量は含水率66%として0.6kg程度となり、一般の凝集沈殿法に比べて大幅に削減される。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した従来の高度処理技術は、廃水中に夾雑物質が含まれない場合には汚泥量の削減に極めて有効であるが、フッ化カルシウム生成反応を妨害する塩素イオンなどを多量に含む廃液を処理する場合、フッ素を吸着したゲル状水酸化アルミニウムにこれらの物質が混入し、カルシウム塩を添加し吸着フッ素をフッ化カルシウムとして脱着する際、フッ化カルシウム生成反応が妨害されフッ素の脱着効率が低下する。またこれらの夾雑物質が含まれない廃水を処理する場合でもフッ化カルシウム生成反応の進行は一般に遅く、長い滞留時間がとれないとやはり十分なフッ素の脱着効率は得られない。これらの場合、十分な脱着効率を得るためにはカルシウム塩を過剰に添加すればよいが、ゲル状水酸化アルミニウムを強アルカリでアルミン酸イオンとして溶解する段階において未反応のカルシウムイオンが存在すると、アルミン酸イオンとカルシウムイオンとの反応によって不溶性のアルミン酸カルシウムの沈殿を生成し、繰り返し使用するべきアルミニウムを消費し、さらに生成した不溶性のアルミン酸カルシウムの分汚泥量も増加するという問題点があった。また廃水中のフッ素濃度が高い場合には、通常上述したようにまず一次処理として過剰のカルシウム塩を添加し、大部分のフッ素をフッ化カルシウムを生成させることによって分離除去するが、一次処理後の廃水中にはかなりの濃度のカルシウムイオンが存在するため、この廃水を上述した従来の方法で高度処理すれば、やはりゲル状水酸化アルミニウムを強アルカリでアルミン酸イオンとして溶解する段階において、残留する未反応のカルシウムイオンとアルミン酸イオンとの反応によってアルミン酸カルシウムの沈殿を生成する。

【0007】本発明は上記問題点を克服し、系内にカルシウムイオンが多量に存在する場合でも、また脱着効率を上げるために過剰のカルシウム源の添加が必要な場合でも、ゲル状水酸化アルミニウムを強アルカリでアルミン酸イオンとして溶解する際にアルミン酸カルシウムの沈殿を生成させることなく、種々の夾雑物質を含む廃水

に対しても極めて高い効率でゲル状水酸化アルミニウムをフッ素吸着剤として再生することができ、高度処理における汚泥発生が著しく少ないフッ素含有廃水の処理方法を提供するものである。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明のフッ素含有廃水の処理方法は、廃水中に含まれるフッ素をゲル状水酸化アルミニウムに吸着させることによって除去し、該フッ素を吸着したゲル状水酸化アルミニウムにカルシウム塩を添加しフッ化カルシウムを生成させることによって吸着フッ素を脱着し、該ゲル状水酸化アルミニウムを強アルカリでアルミン酸溶液として溶解した後、該フッ化カルシウムを固液分離し、該アルミン酸溶液を中性としてゲル状水酸化アルミニウムを再生させフッ素吸着に繰り返し使用するフッ素含有廃水の処理方法において、該ゲル状水酸化アルミニウムに脱着したフッ素を該カルシウム塩を添加しpH10以下でフッ化カルシウムとして脱着した後、該ゲル状水酸化アルミニウムを強アルカリでアルミン酸溶液として溶解する前に炭酸塩を添加し未反応のカルシウムイオンを炭酸カルシウムとして固定する工程を含むことを特徴としている。

【0009】また本発明の第2の発明のフッ素含有廃水の処理方法は、上述の第1の発明のフッ素含有廃水の処理方法において、ゲル状水酸化アルミニウムに吸着したフッ素をフッ化カルシウムを生成させることにより脱着させる際のカルシウム源として、新たにカルシウム塩を添加するのではなく廃水中に含まれるカルシウムイオンを利用することを特徴としている。

【0010】また、本発明の第3の発明は、廃水中に含まれるフッ素を該ゲル状水酸化アルミニウムに吸着させることによって処理し、該フッ素を吸着した該ゲル状水酸化アルミニウムにカルシウム塩を添加しフッ化カルシウムを生成させることによって吸着フッ素を脱着し、該ゲル状水酸化アルミニウムを強アルカリでアルミン酸溶液として溶解した後、該フッ化カルシウムを固液分離し、該アルミン酸溶液を中性としてゲル状水酸化アルミニウムを再生させフッ素吸着に繰り返し使用するフッ素含有廃水の処理方法において、フッ素を吸着した該ゲル状水酸化アルミニウムに添加する該カルシウム塩として炭酸カルシウムを用いることを特徴とするフッ素含有廃水の処理方法である。

【0011】第4の発明は、第3の発明に記載した処理方法において、ゲル状水酸化アルミニウムに吸着したフッ素を炭酸カルシウムとの反応によりフッ化カルシウムを生成させ脱着させる工程を、3以上10未満のpHで行うことを特徴とする第3の発明に記載のフッ素含有廃水の処理方法である。

#### 【0012】

#### 【実施例】

(実施例1)次に本発明の一実施例を図面を参照して説

明する。図1は本発明の一実施例を示す処理フローである。まずフッ素吸着槽1においてフッ素濃度20ppm、塩素濃度1%の廃水に中性でゲル状水酸化アルミニウムをアルミニウム濃度が400ppmとなるように添加してフッ素吸着処理を行った後、シックナー2でフッ素吸着したゲル状水酸化アルミニウム3を固液分離する。上澄液4は十分フッ素濃度が低下しており放流することができ、一方フッ素吸着したゲル状水酸化アルミニウム3のスラリーは汚泥として処分せず脱着槽5へ引き抜き、ここで吸着フッ素に対し4倍当量の水酸化カルシウムを添加しpH8で1時間攪拌し吸着フッ素からフッ化カルシウムを生成させ脱着させる。カルシウム塩を添加し、フッ素を脱着する工程でpHを10未満としたのは、pH>10ではゲル状水酸化アルミニウムがアルミニウム酸溶液として溶解し、不溶性のアルミン酸カルシウムが生成してしまう為である。続いて炭酸塩添加槽6において脱着槽5で添加した水酸化カルシウムの2倍当量の炭酸水素ナトリウムを添加し、1時間攪拌し未反応のカルシウムイオンを不溶性の炭酸カルシウムとして固定する。なお、炭酸水素ナトリウムを添加してもpHはほとんど変化しないので、ここではpH調整は行う必要はない。さらに溶解槽7において強アルカリでゲル状水酸化アルミニウムをアルミン酸溶液8として溶解し、フッ化カルシウムおよび炭酸カルシウム混合物9を固液分離した後、Al(OH)<sub>3</sub>再生槽10において中性としゲル状水酸化アルミニウム11を再生させ、これをフッ素吸着処理に繰り返し使用する。本実施例によってフッ素濃度20ppmの廃水10m<sup>3</sup>を5ppmまで処理する際に汚泥として発生するフッ化カルシウムおよび炭酸カルシウム混合物9の重量は含水率66%として2.9kg程度であり、一般の凝集沈殿法に比べて大幅に削減される。

【0013】図2は本実施例によってゲル状水酸化アルミニウムをフッ素吸着剤として繰り返し使用した時の放流水中のフッ素濃度の変化を、従来法と比較して示したグラフである。ここで従来法による処理条件は、脱着槽5中に添加する水酸化カルシウム量を吸着フッ素に対し当量分とし、本発明の特徴である炭酸塩添加槽6で炭酸水素ナトリウムを添加する工程を削除したものである。この図2から明らかなように、本実施例では放流水中フッ素濃度は安定しているのに対し、従来法では処理回数を追うごとに放流水中フッ素濃度は増加している。これは当量程度のカルシウムでは廃水中に含まれていた塩素イオンの妨害によりフッ化カルシウムが十分生成されず、残留したフッ素イオンが系内に蓄積していくためと考えられる。また、本実施例では過剰のカルシウムが添加されているにもかかわらずゲル状水酸化アルミニウムの再生操作を繰り返してもゲル状水酸化アルミニウム量の減少はほとんど見られなかったのに対し、従来法では未反応のカルシウムイオンは溶解槽7においてアルミン

酸イオンと反応しアルミン酸カルシウムの沈殿を生成することによって、処理回数を追うごとにゲル状水酸化アルミニウム量は明らかに減少していった。

【0014】(実施例2)本発明の第2の実施例として、比較的高濃度のフッ素を含む廃水に対し、フッ化カルシウム生成による一次処理と本発明を組み合わせた場合の処理方法について説明する。まずフッ素濃度600ppmおよび塩素濃度1%の廃水に、一次処理として廃水中フッ素の5倍当量の水酸化カルシウムを添加し、フッ化カルシウムを生成させこれを分離除去することによって、廃水中のフッ素濃度を20ppmまで低下させる。続いてこの廃水を第1の実施例と同様に処理するが、この場合廃水の中にもともと未反応のカルシウムイオンがかなりの量で含まれており、このカルシウムイオンをゲル状水酸化アルミニウムに吸着したフッ素の脱着に利用することができる。すなわち、図1を用いて説明すると脱着槽5へ引き抜いたフッ素吸着ゲル状水酸化アルミニウム3のスラリー中のカルシウムイオンおよび塩素イオンの濃度は、それぞれ2547ppmおよび1%であり、また水酸化アルミニウムに吸着された形で存在するフッ素の濃度は582ppmであった。したがってフッ素吸着ゲル状水酸化アルミニウム3のスラリー中に存在するカルシウムイオンは吸着フッ素の4.16倍当量であり、第1の実施例の場合のようにここでカルシウム塩を添加しなくても十分吸着フッ素からフッ化カルシウムを生成させることができ、吸着フッ素を脱着することができる。また炭酸塩添加槽6で添加する炭酸水素ナトリウム量は脱着槽5中のカルシウム量に対し2倍当量とする。

【0015】なお、カルシウムイオンおよび塩素イオンはゲル状水酸化アルミニウムには吸着されないので、ゲル状水酸化アルミニウム中でも放流水中でも濃度は変わらないことから、本実施例において処理の対象となる廃水中のフッ素濃度が異なっても、薬剤の最適な添加量は各槽容量から容易に算出することができる。

【0016】このように本実施例では脱着槽5でカルシウム塩を添加する工程を省略することができ、さらに脱着槽5においてpH変動する要因が除かれることから脱着槽5のpH調整が極めて容易になるという利点がある。

【0017】(実施例3)次に本発明の第3の発明の一実施例を図面を参照して説明する。図3は本発明の一実施例を示す処理フローである。まずフッ素吸着槽1においてフッ素濃度20ppm、塩素濃度1%の廃水に、硫酸アルミニウム溶液を水酸化ナトリウムで中和することにより生成させたゲル状水酸化アルミニウムをアルミニウム濃度が400ppmとなるように添加してpH7でフッ素吸着処理を行った後、シックナー2でフッ素吸着したゲル状水酸化アルミニウム3を固液分離する。上澄液4は十分フッ素濃度が低下しており放流することがで

き、一方フッ素吸着したゲル状水酸化アルミニウム3のスラリーは汚泥として処分せず脱着槽5へ引き抜き、吸着フッ素に対し難溶性カルシウム塩である炭酸カルシウムを4倍当量添加しpH6.5で1時間攪拌し吸着フッ素からフッ化カルシウム生成させ脱着させる。さらに溶解槽7において水酸化ナトリウムを添加し強アルカリでゲル状水酸化アルミニウムをアルミン酸溶液8として溶解し、フッ化カルシウムおよび炭酸カルシウム混合物9を固液分離した後、 $Al(OH)_3$ 。再生槽10において硫酸を添加して中性としゲル状水酸化アルミニウム11を再生させ、これをフッ素吸着処理に繰り返し使用する。

【0018】ここで脱着槽5におけるフッ化カルシウム生成反応にあずからなかった炭酸カルシウムは強アルカリにおいてもカルシウムイオンをほとんど解離せず、炭酸カルシウムが過剰に添加されても、溶解槽7においてアルミン酸イオンとカルシウムイオンの反応によるアルミン酸カルシウムの沈殿はほとんど生成しない。なお、脱着槽5におけるフッ化カルシウム生成反応は添加した炭酸カルシウム結晶の表面で局所的に進行するものと考えられる。またこのフッ化カルシウム生成反応はpHが低いほど効率よく進行する傾向があるが、pHが低すぎる( $pH < 3$ )と炭酸カルシウムおよび生成したフッ化カルシウムの溶解度が高くなるためカルシウムイオンおよびフッ素イオンの溶出が多くなること、さらに溶解槽7において強アルカリでゲル状水酸化アルミニウムを溶解する際、pH調整のために添加する水酸化ナトリウムの量が高まることなどの問題が生じるため、中性付近でフッ化カルシウム生成反応を行わせるのが適当である。またフッ化カルシウム生成反応を $pH \geq 10$ で行わせると、水酸化アルミニウムがアルミン酸溶液として溶解し、不溶性のアルミン酸カルシウムが生成してしまうことがあるので、フッ化カルシウム生成反応は3以上10未満のpHで行わせることが望ましい。

【0019】本実施例によってフッ素濃度20ppmの廃水10m<sup>3</sup>を5ppmまで処理する際に汚泥として発生するフッ化カルシウムおよび炭酸カルシウム混合物9の重量は含水率66%として3.0kg程度であり、一般の凝集沈殿法に比べて大幅に削減された。

【0020】図4は本実施例によってゲル状水酸化アルミニウムをフッ素吸着剤として繰り返し使用した時の放流水中のフッ素濃度の変化を、従来法と比較して示したグラフである。ここで従来法による処理条件は脱着槽5中に添加するカルシウム塩として水酸化カルシウムを用い、添加量を吸着フッ素に対し当量分とし、pH8でフッ化カルシウムを生成させたものである。この図から明らかなように本実施例では放流水中フッ素濃度は安定しているのに対し、従来法では処理回数を追うごとに放流水中フッ素濃度は増加している。これは当量程度のカルシウムでは廃水中に含まれていた塩素イオンの妨害によ

りフッ化カルシウムが十分生成されず、残留したフッ素イオンが系内に蓄積していくためと考えられる。水酸化カルシウムを過剰に添加すればフッ化カルシウムを十分生成させることができるが、未反応のカルシウムイオンが残留すれば溶解槽7においてアルミン酸カルシウムの沈殿を生成し、アルミニウムが消費されていく。一方、本実施例では過剰のカルシウムが添加されているにもかかわらずゲル状水酸化アルミニウムの再生操作を繰り返してもゲル状水酸化アルミニウム量の減少はほとんど見られなかった。

#### 【0021】

【発明の効果】以上説明したように本発明の第1の発明のフッ素含有廃水の処理方法は、ゲル状水酸化アルミニウムに吸着したフッ素をカルシウム塩を添加しフッ化カルシウムとして脱着した後で、ゲル状水酸化アルミニウムを強アルカリでアルミン酸溶液として溶解する前に、炭酸塩を添加し未反応のカルシウムイオンを炭酸カルシウムとして固定する工程を有することにより、系内にカルシウムイオンが多量に存在する場合でもゲル状水酸化アルミニウムを強アルカリでアルミン酸イオンとして溶解する際にアルミン酸カルシウムの沈殿を生成させることなく、種々の夾雑物質を含む廃水に対しても極めて高い効率でゲル状水酸化アルミニウムをフッ素吸着剤として再生することができる。

【0022】また本発明の第2の発明のフッ素含有廃水の処理方法は、上述のフッ素含有廃水の処理方法において、ゲル状水酸化アルミニウムに吸着したフッ素をフッ化カルシウムを生成させることにより脱着させる際のカルシウム源として、廃水に含まれるカルシウムイオンを利用することにより、フッ化カルシウム生成の際のカルシウム塩を添加する工程を省略することができ、同時にpH調整を極めて容易にすることができる。

【0023】また、添加するカルシウム塩として炭酸カルシウムを用いる本発明の第3、第4の発明によっても、本発明の第1、第2の発明と同様に、過剰のカルシウム源の添加が必要な場合においても、ゲル状水酸化アルミニウムを強アルカリでアルミン酸イオンとして溶解する際にアルミン酸カルシウムの沈殿の生成を防ぐことができ、種々の夾雑物質を含む廃水に対しても極めて高い効率でゲル状水酸化アルミニウムをフッ素吸着剤として再生できる。これにより、低レベルまでフッ素を除去する高度処理における汚泥発生量を著しく低減することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例を示すフロー図である。

【図2】第1実施例により、ゲル状水酸化アルミニウムをフッ素吸着剤として繰り返し使用したときの放流水中フッ素濃度の変化を示すグラフである。

【図3】本発明の第3の実施例を示すフロー図である。

【図4】第3実施例により、ゲル状水酸化アルミニウム

をフッ素吸着剤として繰り返し使用したときの放流水中フッ素濃度の変化を示すグラフである。

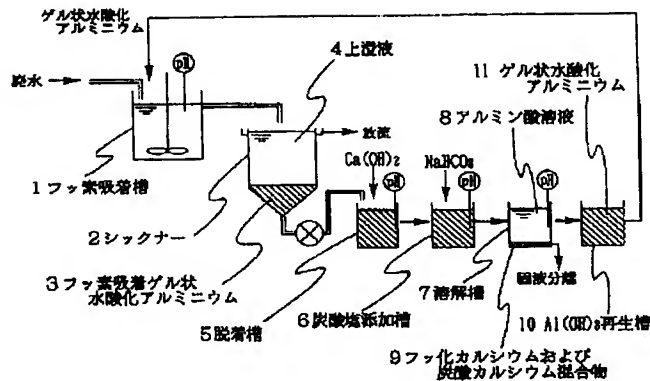
【図5】従来の技術を示すフロー図である。

【符号の説明】

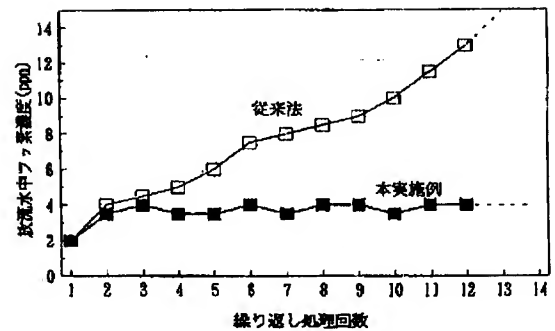
- 1 フッ素吸着槽
- 2 シックナー
- 3 フッ素吸着水酸化アルミニウム
- 4 上澄液
- 5 脱着槽
- 6 炭酸塩添加槽
- 7 溶解槽
- 8 アルミン酸溶液
- 9 フッ化カルシウムおよび炭酸カルシウム混合物

- 10  $Al(OH)_3$  再生槽
- 11 ゲル状水酸化アルミニウム
- 12 フッ素吸着槽
- 13 シックナー
- 14 フッ素吸着水酸化アルミニウム
- 15 上澄液
- 16 脱着槽
- 17 溶解槽
- 18 アルミン酸溶液
- 19 フッ化カルシウム
- 20  $Al(OH)_3$  再生槽
- 21 ゲル状水酸化アルミニウム

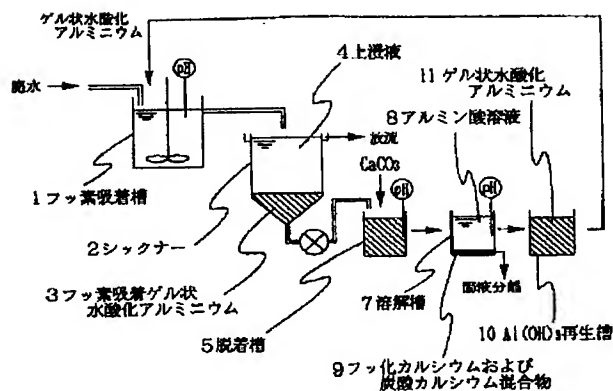
【図1】



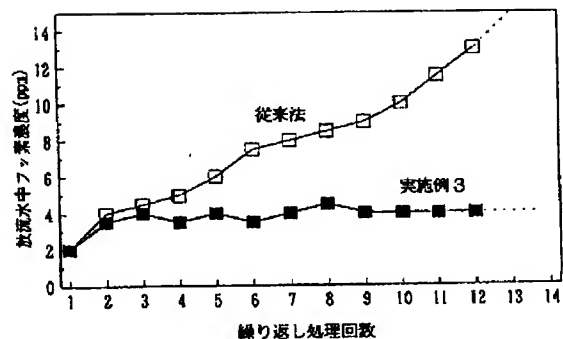
【図2】



【図3】



【図4】



【例5】

